

JPO3/16678

10/54 0657  
Rec'd ST/PTO 23 JUN 2005  
PCT/JPO3/16678

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

25.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 5月15日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-137591  
[ST. 10/C]: [JP2003-137591]

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社アイ. エス. テイ

REC'D 19 FEB 2004

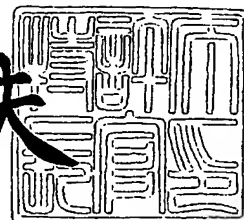
WIPO PC

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 R8131

【提出日】 平成15年 5月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 79/08  
C08G 73/10  
C08J 5/18  
C08K 5/1535  
C08K 5/1565

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市一里山5丁目13番13号 株式会社アイ  
. エス. テイ内

【氏名】 森内 幸司

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市一里山5丁目13番13号 株式会社アイ  
. エス. テイ内

【氏名】 米虫 治美

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市一里山5丁目13番13号 株式会社アイ  
. エス. テイ内

【氏名】 菊池 雅彦

【特許出願人】

【識別番号】 391059399

【氏名又は名称】 株式会社 アイ. エス. テイ

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-381995

【出願日】 平成14年12月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0107309

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

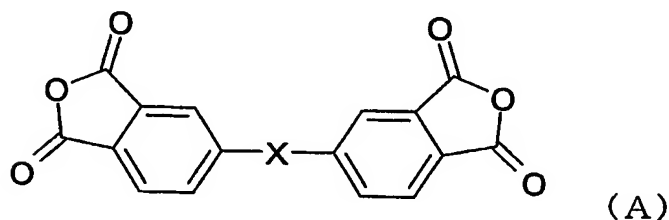
【発明の名称】 ポリイミド前駆体液組成物及びポリイミド被膜

【特許請求の範囲】

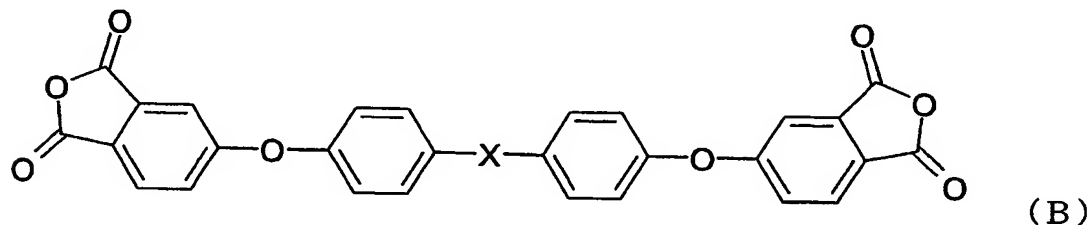
【請求項1】 少なくとも1種の芳香族テトラカルボン酸二無水物と、  
少なくとも1種の芳香族ジアミンと、  
極性重合溶媒とを含むポリイミド前駆体液組成物であって、  
さらに環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成される環状構造化合物であることを特徴とするポリイミド前駆体液組成物。

【請求項2】 前記芳香族テトラカルボン酸二無水物が、下記の化学式(A)及び化学式(B) (式中、Xは-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-又は直接結合を表わす)から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。

【化1】

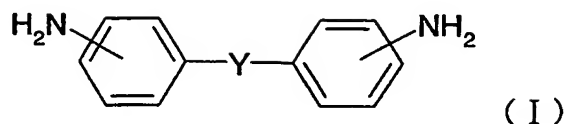


【化2】

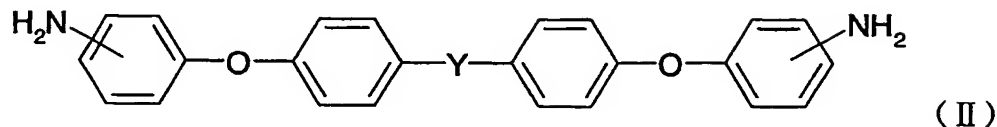


【請求項3】 前記芳香族ジアミンが、下記の化学式(I)及び化学式(II) (式中、Yは-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CO-又は直接結合を表わす)から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。

## 【化3】



## 【化4】



【請求項4】 前記環状構造化合物の誘電率が、30以上である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。

【請求項5】 前記環状構造化合物の双極子モーメントが、3デバイ以上である請求項1又は4に記載のポリイミド前駆体液組成物。

【請求項6】 前記ポリイミド前駆体液の固形分を100質量部としたとき、前記極性重合溶媒が150～900質量部、かつ前記環状構造溶媒が15～750質量部の範囲である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物

【請求項7】 前記ポリイミド前駆体は、前記極性重合溶媒中で重合され、その後前記環状構造化合物が添加されている請求項1～6のいずれかに記載のポリイミド前駆体液組成物。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載のポリイミド前駆体液組成物をイミド転化させたポリイミド被膜。

【請求項9】 前記ポリイミド被膜が、厚さ50±10マイクロメートル(μm)のフィルム又は被膜に対して420ナノメートル(nm)の光を照射したとき、50%以上の透過率を示す請求項8に記載のポリイミド被膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、本質的に無色透明なポリイミド前駆体及びポリイミド被膜(フィルム及びシートを含む)に関する。さらに詳しくは、本発明は、光ファイバー、液晶表示面の基板、エレクトロルミネッセンスの基板、保護シート等に有用な本質

的に無色透明なポリイミド被膜、及び耐熱性被膜のために有用な本質的に無色透明なポリイミドフィルムなどに関する。

### 【0002】

#### 【従来の技術】

ポリイミド被膜及びフィルムは、熱安定性及び良好な電氣的、機械的特性が必要であり、望ましいと考えられる多くの様々な製品用途において使用されている。この他に良好な透明特性を有するポリイミド被膜及びフィルムは、液晶ディスプレイ装置、エレクトロルミネッセンスの基板、光ファイバーケーブル被膜、導波管及び太陽電池用保護被膜等においてフィルムとして広範囲に用いられてきた。こうしたポリイミド被膜及びフィルムは良好な透明性を有するが、膜生成に至る過酷な熱履歴の結果として、黄色又は褐色に着色されることが多い。この着色は、着色が視野を暗くし、液晶ディスプレイ装置の機能を損なう、そうした液晶用フィルムなどの用途において問題があった。

### 【0003】

前記した問題に対応して、低い着色度及び高い透明性を示す種々のポリイミド被膜及びフィルムが開発されてきた。こうした先行技術の被膜及びフィルムの開発は、透明ポリイミドフィルムの着色原因に的を絞った一連の研究により導かれてきた。これらの研究は、ポリイミドの着色が、ポリイミド用出発原料として用いるために選択される芳香族テトラカルボン酸二無水物及びジアミノ化合物のタイプに大きく依存することを報告している。とくに、これらの研究は、メタ位にアミノ基を有する芳香族ジアミンがジアミノ化合物としてとくに有効であり、これとビスフェニルテトラカルボン酸二無水物との混合物が無色透明のポリイミドの生成に導くことができることを提案している（下記特許文献1）。こうした先行技術の被膜及びフィルムの開発は、より高い生成温度又は重合温度が、得られたポリイミドの着色度に悪影響を及ぼすというよく知られている原則によって導かれてきた。芳香族テトラカルボン酸二無水物及びジアミノ化合物を80℃以下の温度で重合してポリアミド酸溶液を生成させ、その後、ポリアミド酸を熱的又は化学的手段によってイミド化するという方法によって実際にこれらの先行技術のポリアミド酸は製造される。

## 【0004】

しかし、前記特許文献1では80℃以下の温度で重合するため、重合速度が低く、生産コストが高いという問題があった。この問題を解決するため、ディーツは下記特許文献2により、生産コストの安いポリイミドを提案している。

## 【0005】

## 【特許文献1】

米国特許第4,876,330号、1欄64行-2欄~6行、8欄25-39行

## 【0006】

## 【特許文献2】

特開2000-313804号公報

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、近年の液晶素子、エレクトロルミネッセンス（EL）等の画像装置、光ファイバー、光導波路、太陽電池用保護被膜及びプリント基板等の電子部品では、さらに透明性の高いポリイミドが要請されている。

## 【0008】

本発明は、前記従来技術を改善し、透明性をさらに高くしたポリイミド被膜とこれに用いるポリイミド前駆体液を提供することを目的とする。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明のポリイミド前駆体液組成物は、少なくとも1種の芳香族テトラカルボン酸二無水物と、少なくとも1種の芳香族ジアミンと、極性重合溶媒とを含むポリイミド前駆体液組成物であって、さらに環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成される環状構造化合物であることを特徴とする。

## 【0010】

本発明のポリイミド被膜は、前記ポリイミド前駆体液組成物をイミド転化させたことを特徴とする。

## 【0011】

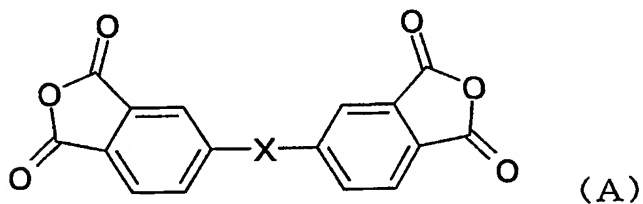
## 【発明の実施の形態】

本発明において用いることができる好ましい原料組成は、以下の化学式 (A) 及び化学式 (B) (式中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 又は直接結合を表わす) から選ばれる少なくとも1種の芳香族テトラカルボン酸二無水物と、以下の化学式 (I) 及び化学式 (II) (式中、Yは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CO-$ 又は直接結合を表わす) から選ばれる少なくとも1種の芳香族ジアミンと、  
極性重合溶媒と、

環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成される環状構造化合物である。

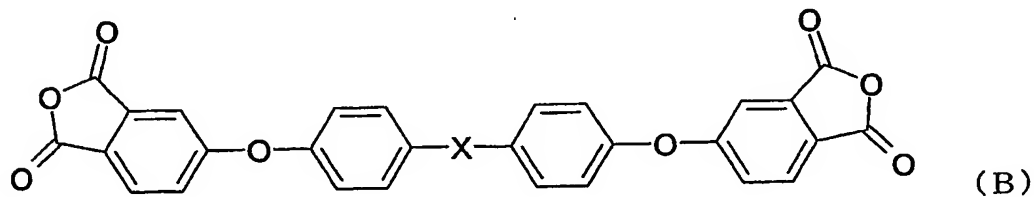
【0012】

【化5】



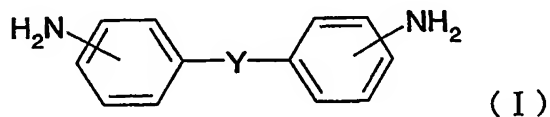
【0013】

【化6】



【0014】

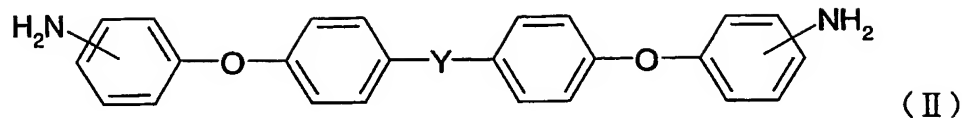
【化7】





【0015】

【化8】



【0016】

一般にポリイミド前駆体であるポリアミド酸の重合に用いられる極性有機溶媒である、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAC)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO) などは、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸と強く溶媒和又は錯体を形成して、ポリアミド酸に付着し、300℃以上の焼成時において熱分解する場合がある。これら溶媒は、熱分解すると、窒素 (N)、硫黄 (S) 原子などを含むため着色の原因になる。

【0017】

本発明者らは、窒素、リン、硫黄などのヘテロ原子を含まない化合物で、かつ重合溶媒である極性有機溶媒より高沸点の化合物を添加すれば、低沸点の重合溶媒である極性有機溶媒と置き換わり、高温焼成時における着色を防止できるのではないかと仮説を立て鋭意検討したところ、窒素、リン、硫黄などのヘテロ原子を含まない化合物で、かつ高沸点で、環状構造の化合物を使用すると着色防止に効果があることを見出した。とくに、カルボニル基 (C=O結合) を含む5員環構造を有する化合物は、一般にポリアミド酸の重合に使用される極性有機溶媒より大きな双極子モーメント及び誘電率を有し、5員環由来の平面構造によりポリアミド酸と強く溶媒和するため、これら化合物を使用すると極性有機溶媒と置き換わり、高温焼成時における着色防止効果があることを見出した。

【0018】

前記化合物の誘電率は、30以上、より好ましくは40以上である。また、前記化合物の双極子モーメントは、3デバイ以上、より好ましくは4デバイ以上である。

【0019】

本発明で用いる化合物は、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン及びγ-ブチロラクトンから選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

【0020】

また、前記ポリイミド前駆体液の固形分を100質量部としたとき、前記極性重合溶媒が150～900質量部、前記環状構造化合物が15～750質量部の範囲であることが好ましい。

【0021】

また、前記ポリイミド前駆体は、前記極性重合溶媒中で重合され、その後に前記環状構造化合物が添加されていることが好ましい。

【0022】

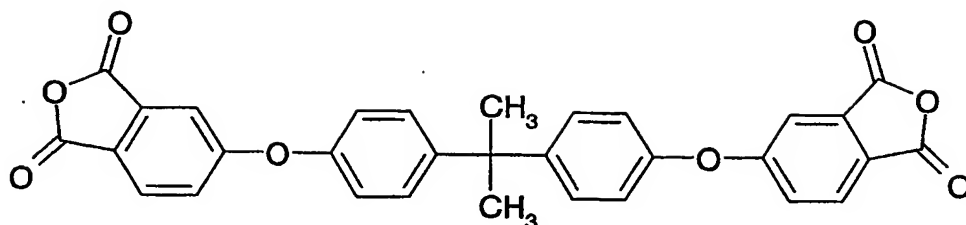
本発明のポリイミド被膜は、厚さ $50 \pm 10$ マイクロメートル( $\mu\text{m}$ )のフィルム又は被膜に対して420ナノメートル( $\text{nm}$ )の光を照射したとき、50%以上の透過率を示すことが好ましく、さらに好ましくは60%以上、とくに好ましくは70%以上である。

【0023】

芳香族テトラカルボン酸二無水物の例には、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ジフェニルスルフィドテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホキシドテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及びベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。好ましい実施形態において、Xはフッ素置換脂肪族炭化水素基である。さらに好ましい実施形態において、本発明の芳香族テトラカルボン酸二無水物モノマー成分は、以下の式のBPADAである。

【0024】

## 【化9】

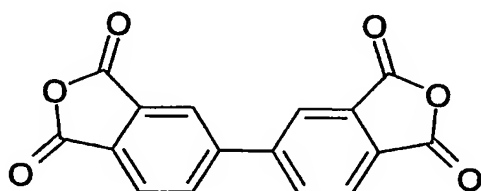


## 【0025】

もう一つのさらに好ましい実施形態において、Xは直接結合であり、芳香族テトラカルボン酸二無水物モノマー成分は、以下の式のビフェニルテトラカルボン酸二無水物、すなわちBPDAである。

## 【0026】

## 【化10】

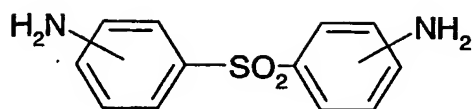


## 【0027】

本発明の芳香族ジアミンは、前記一般式(I)又は一般式(II)のいずれかによって表わされる置換芳香族ジアミンである。好ましい実施形態において、Yはスルホンであり、芳香族ジアミンは以下の式のビス〔置換ーアミノフェニル〕スルホン(置換-DDS)である。メタ体であっても良いし、パラ体であっても良いが、好ましくはパラ体である。パラー置換芳香族ジアミンの例には、ベンジジン、4,4'-オキシジアニリン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン(BAPP)及びビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン(BAPS)が挙げられる。

【0028】

【化11】



【0029】

本発明のポリアミド酸溶液を製造する際に、 $\text{SO}_2$ 官能基（例えば、4,4-DDS）及び／又は $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$ エーテル結合（例えば、BAPP又はBAPS）を含むジアミンを用いる場合、得られるポリイミドの色を薄める及び／又は靱性を改善する目的で第二ジアミンモノマーをそれと共に用いることが好ましい。この第二ジアミンモノマーは、パラー又はメター置換芳香族ジアミンのいずれかであることが可能である。メター置換芳香族ジアミンの例には、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、すなわちBAPSM、1,3-メタフェニレンジアミン、すなわちMPDA、及び3,4'-オキシジアニリン、すなわち3,4-ODAが挙げられる。

【0030】

本発明において、前記化学式（B）で示されるXが- $(\text{CH}_3)_2$ -であるBPADAは、示差走査熱量計（DSC）による融点吸熱ピーク温度が $187^\circ\text{C}$ 以上であり、かつ融点オンセット吸熱温度未満では実質的に吸熱も発熱もないことが好ましい。このようなBPADAを用いると、さらに透明性を高く維持できる。

【0031】

また、前記化学式（A）で示される化合物がビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）の場合、前記化学式（B）で示されるBPADAの配合割合は、BPDA：BPADA＝9：1～5：5の範囲であることが好ましい。この範囲であれば、透明性を高く維持したままで強靱性を高くできる。

【0032】

芳香族テトラカルボン酸二無水物に他の官能基を導入すると、コストが高くなる傾向となる。とくにフッ素を導入すると製造コストは大幅に高くなる。この理由から、前記化学式（B）に示すビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPD

A) が好ましい。

### 【0033】

好ましい実施形態において、本発明のポリアミド酸又は被膜溶液は、極性有機溶媒中において90℃より低い温度で不活性雰囲気において上述した芳香族テトラカルボン酸二無水物（2官能酸無水物ともいう）成分及び芳香族ジアミンモノマー成分を反応又は重合させることにより製造される。反応時間は6時間以上である。

### 【0034】

ポリアミド酸又は被膜溶液を製造する場合、2官能酸無水物成分及びジアミンモノマー成分を可能な限り等モル比で反応させて重合度を上げることが好ましい。従って、2官能酸無水物／ジアミンのモル比を0.9～1.1／1.0、さらに好ましくは1.00～1.04／1.0の範囲に維持することが好ましい。本発明のポリアミド酸溶液中のポリアミド酸の分子量は、好ましくは5,000～500,000、さらに好ましくは15,000～100,000である。

### 【0035】

本発明において有用な極性有機溶媒は、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、1,2-ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、スルホランなどが挙げられる。好ましい溶媒はN,N-ジメチルアセトアミド（DMAC）である。これらの溶媒を単独で又は混合物としてあるいはトルエン、キシレン、すなわち芳香族炭化水素などの他の溶媒と混合して用いることができる。

### 【0036】

反応混合物は、2官能酸無水物成分及びジアミンモノマー成分に加えて、得られるポリアミド被膜又はフィルムの透明性及びイエローネスインデックス特性に悪影響を及ぼさない加工助剤又は流動補助剤（例えば、モダフロウ（MODAFLOW）（登録商標）流動補助剤）、酸化防止剤、染料、無機顔料（例えば、二

酸化チタン、 $TiO_2$ ）、及び充填剤（例えば、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化エチレン／プロピレンコポリマー）などの添加剤を含有することもできる。

#### 【0037】

ポリアミド酸溶液の取り扱いを容易にするために、溶液中のポリアミド酸の濃度は、約10～30重量%、好ましくは約20～約25重量%の範囲であり、また溶液の粘度は約1～約5，000ポイズの範囲であることが好ましい。

#### 【0038】

ポリアミド酸溶液を製造すると、それを光学的に有用な物品上にキャスト又は被覆することができる。本発明と共に用いることが考慮されている光学的に有用な物品には、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンス、光ファイバーケーブル、導波管及び太陽電池が挙げられるが、それらに限定されない。

#### 【0039】

極性有機溶媒は、キャスト又は被覆工程が完了すると、ポリアミド酸溶液から除去され、ポリアミド酸は化学的に又は熱的にイミド化されてポリイミドになる。

#### 【0040】

好ましい実施形態において、約5～約2,500ポイズの範囲の粘度を有する20～25重量%ポリアミド酸溶液は、ガラス板又はステンレス鋼板などの上に規定された厚さでキャストされる。極性溶媒の除去及びポリアミド酸のイミド化は、その後、逐次に又は同時に行われる。さらに好ましい実施形態において、ポリアミド酸溶液は、対象物表面上にキャストされ、80～120℃の温度で30～120分にわたり乾燥されて、フィルムを形成する。次に、温度を200℃に上げ、この温度を10～180分にわたり維持する。その後、温度を250～300℃に上げ、この温度を30～120分にわたり維持して、フィルムをイミド化してポリイミドフィルムにする。

#### 【0041】

あるいは、イミドを化学的イミド化法によって閉環することができる。好ましい実施形態において、無水酢酸及び第三アミンは、閉環用の触媒として用いられ

る。さらに好ましい実施形態において、メタンスルホン酸などの強酸が触媒として用いられ、共沸水はトルエンなどの共溶媒を用いることにより除去される。

#### 【0042】

もう一つの好ましい実施形態において、本発明のポリアミド酸溶液は、光ファイバーに塗料として塗布される。とくに、光ファイバーは塗布装置に通され、約5～25ポイズの範囲の粘度を有する20～25重量%ポリアミド酸溶液は、ファイバーの長さにわたって塗布される。その後、極性触媒の除去及びポリアミド酸のイミド化は、好ましくは、被覆された光ファイバーを120℃～300℃の温度ゾーンでオープンに0.3メートル/分(m/min)～9.3～12.4 m/minの速度で通すことにより行われる。

#### 【0043】

得られるポリイミドフィルム又は被膜は本質的に無色透明である。好ましい実施形態において、フィルム又は被膜は、厚さ50±10マイクロメートル( $\mu\text{m}$ )のフィルム又は被膜に対して420ナノメートル(nm)の光を照射したとき、少なくとも50%の透過率を示す。

#### (強靱性の測定)

フィルムを指で折りたたみ、さらに爪で強くこすって折り目をしっかりと作り、開いて平らにし、再度爪で強くこすって折り目をしっかりと作る試験を10回繰り返した。この試験でひび割れ又は破れができたものは×、できなかったものは○とした。

#### 【0044】

#### 【実施例】

本発明を以下の実施例を用いて具体的に説明する。

#### 【0045】

#### (実施例1)

#### (a) ポリイミド前駆体(ポリアミド酸)液の合成

500mLの3つ口フラスコに、ポリテトラフルオロエチレン製の攪拌羽を取り付けた攪拌棒と窒素ガス導入管を取り付けて重合容器とし、反応はすべて、窒素雰囲気下で行なった。ポリイミド前駆体液の固形分が28質量%となるように

、ジアミン成分として、和歌山精化工業社から商品名“セイカキューア S”で販売されている 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (44 DDS) 33.565 g (0.135 mol)、重合溶媒として三菱ガス化学社から販売されている N, N-ジメチルアセトアミド (DMAC) 216.0 g を投入し、44 DDS が DMAC に完全に溶解後、ジアミン成分に対してモル比で 1.03 倍の 2 官能酸無水物として、三菱化学社から商品名“BPDA”で販売されているビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 28.69 g (0.0976 mol) 及び上海市合成樹脂研究所から商品名“BPADA”で販売されている 2, 2-ビス [4- (ジカルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン二無水物 (BPADA) 21.747 (0.0418 mol) を固体のままで 5 分間かけて添加し、室温で 1 時間反応させたのち、40℃で 12 時間反応させ、粘度 205 ポイズの粘ちょうなポリイミド前駆体液を得た。次に、ポリイミド前駆体液の固形分を 100 質量部としたとき、環状構造化合物が 43 質量部となるよう、ハンツマン製の炭酸プロピレン 36.0 g を添加した。前記“BPADA”は、図 1 に示すとおり、示差走査熱量計 (DSC) による融点吸熱ピーク温度が 189.96℃であり、かつ融点オンセット吸熱温度 (187.26℃) 未満では実質的に吸熱も発熱も存在しない。これは、透明性に悪影響を与える低温領域の不純物が極めて少ないか、まったく無いことを意味している。

#### (b) ポリイミドフィルムの製造

ポリイミド前駆体液をデシケータに入れ、その中で  $1.33 \times 10^3 \text{ Pa}$  (10 mmHg) の圧力で 1 時間にわたり保持して、溶液のガス抜きを行った。その後、ガス抜きされた溶液を剥離被覆されたガラス板上にキャストして、調整用間隙を有する引落しバーを介してキャストフィルムの幅方向の厚みを均一にした。その後、キャストされたガラス板をオープンに入れ、フィルムを 80℃で 45 分、次に 120℃で 30 分、その次に 150℃で 30 分、その後 300℃で 30 分間イミド化反応をさせて硬化させた。その後、ガラス板をオープンから取り出し、室温に冷やし、フィルムをガラス板から剥離した。

#### (c) 透過率の測定

島津製作所社製の分光光度計 UV-2550 を使用して、420 nm の透過率



を測定した。その結果を表1に記載する。

【0046】

(実施例2～6)

実施例1において、表2に記載の環状構造化合物を表1に記載の質量部で添加した以外は、実施例1と同様にしてポリイミド前駆体液及びポリイミドフィルムを作製し、このポリイミドフィルムの透過率を測定した。

【0047】

(比較例1～8)

実施例1において、表3に記載の化合物を表1に記載の質量部で添加した以外は、実施例1と同様にしてポリイミド前駆体液及びポリイミドフィルムを作製し、このポリイミドフィルムの透過率を測定した。

【0048】

以上の条件と結果を表1にまとめ、表2に本発明の実施例1～6における添加剤の構造式、表3には比較例1～8の添加剤の構造式を示す。

【0049】

【表 1】

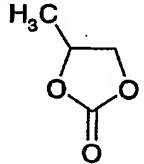
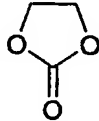
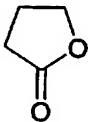
実施例 比較例	添加剤	添加剤 質量部	沸点 (°C)	比重	誘電率	双極子モーメント (デバイ)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	透過率 (%)
実施例 1	炭酸プロピレン	43	242	1.21	66.1	4.9	52	76.9
実施例 2	炭酸プロピレン	214	242	1.21	66.1	4.9	52	76.6
実施例 3	炭酸エチレン	43	238	1.32	89.8	4.9	51	73.5
実施例 4	炭酸エチレン	214	238	1.32	89.8	4.9	49	74.3
実施例 5	$\gamma$ -ブチロラクトン	43	204	1.13	39.0	4.3	48	72.8
実施例 6	$\gamma$ -ブチロラクトン	214	204	1.13	39.0	4.3	54	75.2
比較例 1	DMAC (重合溶媒)	43	164	0.94	38.9	3.7	53	67.0
比較例 2	NMP	43	202	1.03	32.6	4.1	51	58.8
比較例 3	DMSO	43	189	1.10	46.7	3.9	51	48.7
比較例 4	ジグリム	43	162	0.95	7.2	2.0	49	67.9
比較例 5	ブチルセロソルブ	43	171	0.90	9.4	2.1	52	62.5
比較例 6	テトラヒドロフラン	43	66	0.89	7.5	1.8	55	66.3
比較例 7	シクロペンタノン	43	131	0.95	14.0	3.3	46	55.9
比較例 8	スルホラン	43	285	1.26	43.3	4.8	48	57.0

(備考) 添加剤質量部の数値は、ポリイミド前駆体(固形分)を100質量部としたときの添加剤の質量部を示す。

【0050】

【表 2】

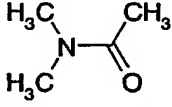
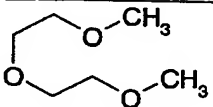
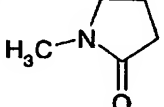
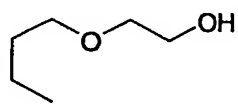
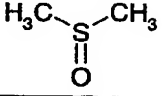

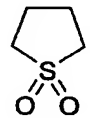
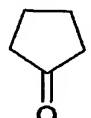
実施例 1～6 の添加剤構造式

炭酸プロピレン		炭酸エチレン	
$\gamma$ -ブチロラクトン			

【0051】

【表 3】

比較例 1～8 の添加剤構造式

DMAC		ジグリム	
NMP		ブチルセロソルブ	
DMSO		テトラヒドロフラン	
スルホラン		シクロペンタノン	

## 【0052】

以上の結果から明らかとなおり、本発明の実施例 1～6 は、比較例 1～8（従来技術）に比較して、光透過率が高く、透明性の高いポリイミド被膜とすることができた。

## 【0053】

## (実施例 7)

## (1) 芳香族ジアミン

芳香族ジアミンとしては、前記化学式 (I) のパラ体である 4, 4'-DDS：和歌山精化工業社から商品名“セイカキューア-S”で販売されている 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンを用いた。

## (2) 2 官能酸無水物

2 官能酸無水物としては、前記化学式 (A) の BPDA：三菱化学社製、商品名“BPDA”で販売されているビフェニルテトラカルボン酸二無水物モノマー、及び前記化学式 (B) の 2, 2'-ビス[4-(ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物 (BPADA)：上海市合成樹脂研究所製、商品名“BPADA”を用いた。

## (3) 極性有機溶媒

極性有機溶媒としては、DMAC：三菱ガス化学社から販売されている N, N

ージメチルアセトアミドを用いた。

(4) ラクトン化合物

ラクトン化合物は、三菱化学社製の $\gamma$ -ブチロラクトンを用いた。

(5) その他の希釈溶媒

テトラヒドロフラン及びブチルセロソルブは和光純薬社製、イソホロンはダイセル化学社製をそれぞれ用いた。

(6) サンプルの製造および試験方法

(a) ポリアミド酸（ポリイミド前駆体）溶液の合成

一定量のジアミンモノマーおよびDMA C溶媒を反応器に投入し、ジアミンモノマーがDMA C溶媒に完全に溶解するまで窒素雰囲気下で攪拌し、40℃で還流した。その後、一定量の2官能酸無水物モノマーを反応器に添加し、ポリアミド酸溶液を生成させた。ポリアミド酸溶液を製造するために用いた2官能酸無水物成分とジアミンモノマー成分とのモル比は、1.03/1.0であった。また、溶媒とポリアミド酸固形分の混合比は、固形分が28質量%となるようにした。重合反応終了後、 $\gamma$ -ブチロラクトンを所定量添加した。ポリイミド前駆体液の固形分を100質量部としたとき、極性重合溶媒は257質量部、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の添加物は表4に記載のとおり添加した。

(b) ポリイミドフィルムの製造

ポリアミド酸溶液をデシケータに入れ、その中で10mmHgの圧力で1時間にわたり保持して、溶液のガス抜きを行った。その後、ガス抜きされた溶液を剥離被覆されたガラス板上にキャストして、調整用間隙を有する引落としバーを介してキャストフィルムの幅方向の厚みを均一にした。その後、キャストされたガラス板をオーブンに入れ、フィルムを80℃で45分、次に120℃で30分、その次に150℃で30分、その後300℃で30分間イミド化反応をさせて硬化させた。その後、ガラス板をオーブンから取り出し、室温に冷やし、フィルムをガラス板から剥離した。その後、透過率と強靱性を測定した。その結果を表4に示す。

【0054】

【表 4】

実験番号	モノマー	2官能酸無水物の比率	添加剤 (質量部)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	透過率 (%)	強靱性
1	4,4-DDS// BPDA/BPADA	90/10	$\gamma$ -ブチロラクトン (214)	52	73.2	○
2	4,4-DDS// BPDA/BPADA	80/20	$\gamma$ -ブチロラクトン (214)	49	72.4	○
3	4,4-DDS// BPDA/BPADA	70/30	$\gamma$ -ブチロラクトン (214)	53	76.3	○
4	4,4-DDS// BPDA/BPADA	60/40	$\gamma$ -ブチロラクトン (214)	51	74.7	○
5	4,4-DDS// BPDA/BPADA	50/50	$\gamma$ -ブチロラクトン (214)	48	73.5	○
6	4,4-DDS// BPDA/BPADA	70/30	$\gamma$ -ブチロラクトン (43)	48	72.8	○
7	4,4-DDS// BPDA/BPADA	70/30	$\gamma$ -ブチロラクトン (143)	54	75.2	○
8	4,4-DDS// BPDA/BPADA	70/30	$\gamma$ -ブチロラクトン (643)	56	71.9	○
9 (比較例)	4,4-DDS// BPDA/BPADA	90/10	— (0)	52	67.8	○
10 (比較例)	4,4-DDS// BPDA/BPADA	80/20	— (0)	49	68.7	○
11 (比較例)	4,4-DDS// BPDA/BPADA	70/30	— (0)	53	67.0	○
12 (比較例)	4,4-DDS// BPDA/BPADA	60/40	— (0)	51	66.1	○
13 (比較例)	4,4-DDS// BPDA/BPADA	50/50	— (0)	48	69.8	○
14 (比較例)	4,4-DDS// BPDA/BPADA	70/30	テトラヒドロフラン (214)	57	65.8	○
15 (比較例)	4,4-DDS// BPDA/BPADA	70/30	ブチルセロソルブ (214)	53	62.7	○
16 (比較例)	4,4-DDS// BPDA/BPADA	70/30	イソホロン (214)	57	0.2	×

(備考) 添加物の欄の ( ) 内の数値は、ポリイミド前駆体 (固形分) を100質量部としたときの添加剤の質量部を示す。

## 【0055】

表4において、実験番号1～8は本発明の範囲内であったので、透明性も強靱性も高かった。これに対して実験番号9～16はラクトン化合物を添加しなかったため、透明性は本発明品よりも低かった。

## 【0056】

## 【発明の効果】

以上の説明のとおり、本発明は、少なくとも1種の芳香族テトラカルボン酸二

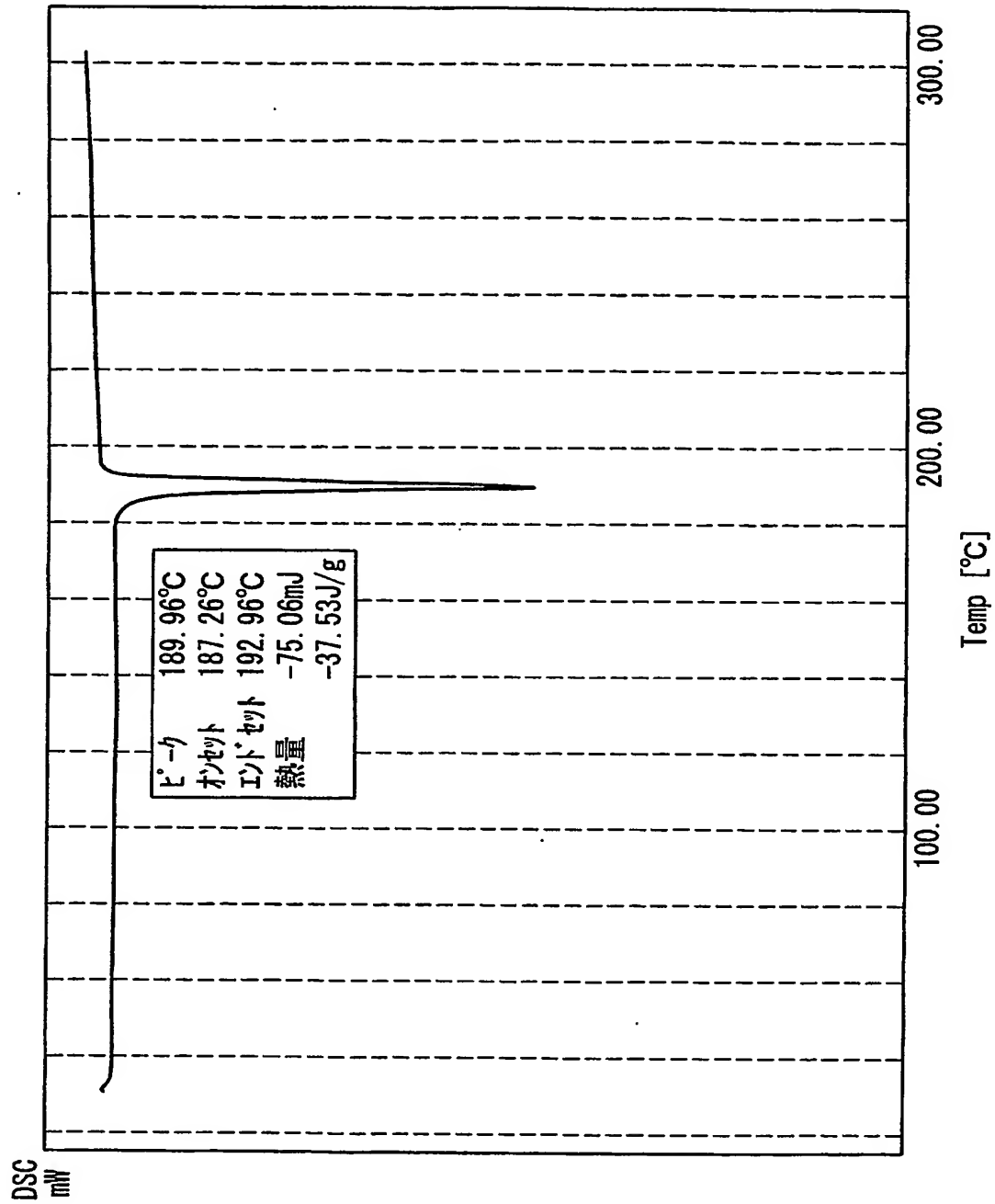
無水物と、少なくとも1種の芳香族ジアミンと、極性重合溶媒と、さらに200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成される環状構造化合物を含むポリイミド前駆体液組成物とすることにより、従来技術に比較して、透明性をさらに高くしたポリイミド被膜を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1～7で用いたBPADAの示差走査熱量計（DSC）による熱分析データ。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光ファイバー、耐熱性被膜等に有用な本質的に無色透明なポリイミド被膜又はフィルムを提供する。

【解決手段】 少なくとも1種の芳香族テトラカルボン酸二無水物と、少なくとも1種の芳香族ジアミンと、極性重合溶媒とを含むポリイミド前駆体液組成物であって、さらに環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成される環状構造化合物である。これにより、透明性の高いポリイミド被膜とこれに用いるポリイミド前駆体液を提供する。

【選択図】 図1



特願 2 0 0 3 - 1 3 7 5 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 1 0 5 9 3 9 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 9 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

滋賀県大津市一里山5丁目13番13号

氏 名

株式会社アイ. エス. テイ